

## b) Gesamtanalyse eines olefinhaltigen Gemisches der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe.

Der nähere theoretische Gedankengang für die Versuchsanordnung ist bei Peters (l. c.) zu finden:

1. Das zu analysierende Gasgemisch wird in zwei Teile unterteilt. Ein Teil wird von  $B_{III}$  nach  $B_{II}$  gedrückt (der Capillarweg zwischen den Hähnen IV und VI kann von  $B_I$  aus über Hahn V wieder mit Quecksilber gefüllt werden).

2. Eine in  $B_I$  abgemessene Menge Wasserstoff aus dem Wasserstoffgasometer wird in  $B_{II}$  dem Versuchsgas zugemischt. Das Verhältnis Olefine: Wasserstoff beträgt 1:1,5 bis 1:2. In  $B_{II}$  wird zur Feststellung einer Expansion oder Kontraktion des Gasgemisches die Menge nochmals gemessen.

3. Das Gemisch wird aus  $B_{II}$  über den Hahn  $H_3$  in die Hydrieranlage S gedrückt.

Es ist zu beachten: durch das Eintreten des Gases in die rechte Kugel wird das Sperrquecksilber sehr schnell in die noch unter Hochvakuum stehende linke Kugel geschleudert; durch Drehen des Hahnes  $H_3$  ist daher des öfteren kurz die Verbindung der beiden Kugeln über das Kontaktrohr herzustellen, wodurch ein Druckausgleich der beiden Seiten erreicht wird.

4. Das Gemisch wird durch Drehen von S über den Kontakt geleitet und hydriert. In den meisten Fällen genügen 1—2 Durchgänge zur vollständigen Hydrierung.

5. Nach der Hydrierung wird das Gas quantitativ aus S abgepumpt, indem man es in der rechten Kugel von S sammelt und es durch die Betätigung von  $B_{II}$  als Hubpumpe aus Kontaktrohr und Kugel nach  $B_I$  transportiert. Mit 4—5 Hüben ist das Gas abgesaugt.

6. Nachdem die Kontraktion — also der Olefingehalt — gemessen worden ist, wird der zweite Gasteil aus  $B_{III}$  in das Absorptionsgefäß A zur Absorption geleitet.

7. Nach Hydrierung bzw. Absorption werden die Proben nach der Beschreibung d) weiter analysiert.

## IV. Besprechung der Tabellen.

Sämtliche Zahlenwerte sind auf Normalbedingungen umgerechnet und unter Berücksichtigung der Abweichung vom idealen Gasgesetz korrigiert.

Zu Tabelle 1. Bei der hier aufgezeichneten Analyse sollte versucht werden, eine Analysenmethode auf der Kondensation und fraktionierten Destillation aufzubauen.

Zu Tabelle 2. Diese Tabelle gibt die Ergebnisse wieder, die bei der Arbeitsweise von Peters u. Lohmar erhalten wurden, u. zw. wurden die Gasgemische, um die Methode ganz sicher zu überprüfen, von Zeit zu Zeit von zweiter Seite hergestellt und vom Bearbeiter als unbekannte Gemische untersucht. Es fällt auf, daß bei  $-183^\circ$  auch bereits Äthan abgepumpt wurde. Wahrscheinlich wurde nach der erwähnten Umdestillation des Kondensats zur besseren Abtrennung des Methans mit dem Beginn des Abpumpens der letzten Reste Methan nicht lange genug gewartet, so daß ein kleiner Teil noch unkondensierten Äthans mit weggepumpt wurde.

Zu Tabelle 3. Als Abschluß der Analysen nach Peters wurde eine Totalanalyse eines olefinhaltigen Gases durchgeführt. Hydriert wurde bei  $130\text{--}140^\circ$  über Nickel. Ohne Anführung von Zwischenwerten werden nur die gegebenen den gefundenen Werten gegenübergestellt.

Zu Tabelle 4. Es beginnen die Versuche mit Aktivtonerde als Adsorptionsmittel. Anfänglich wurden die Versuchsgase ungefähr in gleichen Verhältnis miteinander gemischt. Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurden anschließend Extremfälle analysiert.

Tabelle 4 zeigt die erzielten Werte bei hohem Propanüberschuß.

Zu Tabelle 5 und 6. Diese Tabellen enthalten die Ergebnisse von Analysen, die einen Äthanüberschuß hatten. Zu den bisher in den Analysen enthaltenen drei Gaskomponenten kam in Analyse 6 das Methan. Dieses wurde abgepumpt, ehe die bei  $-183^\circ$  völlig kondensierbaren Gase über Aluminiumoxyd weiter getrennt wurden. (Die Zusammensetzung dieser Analyse war dem Bearbeiter unbekannt, die Analysengase waren von zweiter Seite gemischt worden.)

Zu Tabelle 7. Diese Tabelle zeigt die Ergebnisse der Versuche, Methan und Wasserstoff bei  $-170^\circ$  an Aktivkohle (2 g/100 cm<sup>3</sup> Gas) durch fraktionierte Adsorption voneinander zu trennen. Vor den Versuchen wurde die Aktivkohle (Aktivkohle des Werkes Hruschau, Aussig) 4 h bei  $+350^\circ$  im Hochvakuum ausgeheizt.

Zu Tabelle 8—11. Nachdem an einer Versuchsanordnung, die durch immer neue Änderungen unübersichtlich geworden war, die endgültige Analysenmethode entwickelt war, wurde nach den gemachten Erfahrungen die in der Schaltskizze dargestellte Apparatur gebaut. Die verwendeten Mengen Adsorptionsmittel blieben dieselben, nämlich 2 g Aktivtonerde und 2 g Aktivkohle. Während in Analyse 8 die Gase ungefähr zu gleichen Teilen miteinander gemischt worden waren, sollten in den folgenden Analysen besonders ungünstige Extremfälle der Gaszusammensetzung untersucht werden, um noch einmal die Brauchbarkeit der Methode zu erweisen. So weist Analyse 9 einen Wasserstoffüberschuß, Analyse 10 einen Methanüberschuß, Analyse 11 einen sehr geringen Propangehalt auf. — Nur gegebene und gefundene Werte sind gegenübergestellt.

Zu Tabelle 12. Durch die in dieser Tabelle angegebenen Werte sollte gezeigt werden, mit welcher Genauigkeit und Schnelligkeit die Hydrierung der Olefine in der Schaukel über Platinasbest vorgenommen werden kann.

Bei der Durchführung der Arbeit wurden uns von der Forschungsgemeinschaft Geldmittel und Apparaturen, ferner von der I. G.-Farbenindustrie A.-G. und der Concordia-Bergbau A.-G. einzelne Versuchsgase zur Verfügung gestellt. Ferner hat sich Herr Dr.-Ing. A. Sonntag um das Werden der Arbeit bestens bemüht. Wir sprechen den Genannten für ihre fördernde Anteilnahme auch an dieser Stelle den wärmsten Dank aus.

Eingegangen 14. Oktober 1939. [A. 92.]

# Über die Zwischenzustände bei Modifikationsumwandlungen und die katalytische Beeinflussung dieser Vorgänge durch Fremdgase<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. GUSTAV F. HÜTTIG, Prag, Inst. f. anorg. u. analyt. Chemie d. Deutschen Technischen Hochschule

1. Seit dem Vortrag in München 1936 „über die aktiven Zustände, welche bei Reaktionen durchschritten werden, an denen mehrere feste Stoffe teilnehmen“<sup>2)</sup>, sind dank den Untersuchungen der Schulen von W. Jander, J. A. Hedvall und mancher anderer, insbes. aber durch die röntgenspektroskopische und calorimetrische Verfolgung dieser Vorgänge durch R. Fricke u. Mitarb. unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand wesentlich erweitert und vertieft worden<sup>3)</sup>. Die bei den Reaktionen zwischen festen Stoffen auftretenden Zwischenzustände sind sehr vielgestaltig und können keinesfalls durch die alleinige Betrachtung von Gitterdiffusionen erschöpft werden. Für die Deutung mancher Beobachtungen wurden Voruntersuchungen an einfacheren Systemen — wie sie etwa durch die nur eine einzige Komponente betreffenden Modifikationsumwandlungen gegeben sind — erwünscht. An diesem Reaktionstypus sind ja auch erstmalig aktive Zwischenzustände von J. A. Hedvall beobachtet worden<sup>4)</sup>.

2. Die nachfolgend besprochenen Untersuchungsergebnisse über die Zwischenzustände bei Modifikationsumwand-

lungen beziehen sich auf den von G. Markus verfolgten Übergang von  $\gamma$ -Aluminiumoxyd in  $\alpha$ -Aluminiumoxyd und die von K. Kosterhon beobachtete Umwandlung von Anatas in Rutil. Diese Vorgänge wurden überdies von O. Hnevkovsky röntgenspektroskopisch und von E. Cerny pyknometrisch verfolgt<sup>5)</sup>. Hierbei standen vor allem zwei Fragen im Vordergrund. Einmal: Über welche Zustände und Vorgänge geben die im Verlauf der Umwandlungen beobachteten Eigenschaften der Löslichkeit und der Aufschließbarkeit Auskunft? Die Feststellung von Lösbarkeiten ist für die aus zwei Komponenten bestehenden Systeme in dem hier angegebenen Sinne wohl erstmalig von W. Jander u. Mitarb.<sup>6)</sup> vorgenommen und der mit den übrigen Eigenschaften kaum übereinstimmende individuelle Charakter dieser Aussagen erkannt worden. Und dann: Welcher Art sind die Einflüsse, die ein während der Umwandlung anwesendes Fremdgas auf den Werdegang der Zwischenzustände ausübt? Daß ein fester Körper durch seine bloße Anwesenheit, also als Katalysator, den Ablauf einer chemischen Reaktion in der Gasphase beeinflussen kann, ist eine Grundtatsache der katalytischen Chemie. Hier liegen hingegen Beobachtungen

<sup>1)</sup> Aktive Oxyde und Reaktionen fester Stoffe; 118. Mitt. 117. Mitt.: G. F. Hüttig, K. Kosterhon, O. Hnevkovsky u. E. Cerny, Kolloid-Z., im Druck; 116. Mitt.: G. F. Hüttig u. G. Markus, Kolloid-Z. 83, 274 [1939]. <sup>2)</sup> G. F. Hüttig, 101. Mitt., diese Ztschr. 40, 882 [1936].

<sup>3)</sup> Vgl. die zusammenfassende Darstellung in dem im Erscheinen begriffenen, von G.-M. Schrab herausgegebenen „Handbuch der Katalyse“ (Verlag J. Springer, Wien), Band VI, Beitrag von G. F. Hüttig.

<sup>4)</sup> „Handbuch der Katalyse“ (l. c.), Band VI, Beitrag von J. A. Hedvall.

<sup>5)</sup> Die ausführlichen Mitteilungen über diese Ergebnisse siehe: 116. Mitt. von G. F. Hüttig u. G. Markus l. c.; 117. Mitt. von G. F. Hüttig, K. Kosterhon, O. Hnevkovsky u. E. Cerny, Kolloid-Z., im Druck.

<sup>6)</sup> W. Jander u. K. F. Weitendorf, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 435 [1935].

über Vorgänge vor, bei denen die unveränderte Anwesenheit eines Gases die chemischen Vorgänge innerhalb des festen Stoffes beeinflusst, also katalysiert. Die Rollen des Katalysators und des Substrates sind also vertauscht; von einer solchen symmetrischen Ergänzung der üblichen katalytischen Beobachtungen konnte eine Schärfung des Urteils über manche Vorstellungen und Theorien der Katalyse erhofft werden.

3. Bei der Herstellung der Präparatereihen gingen wir von Gelen des Aluminiumoxydhydrats bzw. Titandioxydhydrats aus. Verschiedene Anteile wurden unter sonst streng vergleichbaren Verhältnissen auf verschiedenen hohen Temperaturen ( $= t_1$ ) gehalten und nach dem Auskühlen auf verschiedene Eigenschaften, insbes. auf ihre Lösbarkeitseigenschaften untersucht.

4. Als „Lösbarkeit“ (L) bezeichnen wir denjenigen Anteil des Präparates, der in Berührung mit einem Lösungsmittel nach einer bestimmten Zeit in Lösung gegangen ist. Bei allen Präparaten (auch bei einem zerriebenen Korund) war die Lösbarkeit meist recht genau proportional der dem Lösungsversuch zugeführten Einwaage; sie war hingegen nur verhältnismäßig wenig abhängig von der Dauer und der Temperatur des Lösungsversuches sowie der Menge, der Konzentration des Lösungsmittels und dem  $Al^{+++}$ -Gehalt. Alle diese Präparate verhalten sich so, als ob sie aus einem sehr leicht und aus einem sehr schwer löslichen Anteil bestünden. Es war sogar möglich, einen schwer löslichen Körper durch Herauslösen der leicht löslichen Anteile zu isolieren. Im folgenden beziehen sich die Lösbarkeitsangaben innerhalb der gleichen Präparatereihe nicht nur auf gleiche äußere Umstände und auf die qualitative und quantitative Gleichheit des Lösungsmittels, sondern selbstverständlich auch auf gleich große Einwaagen des dem Lösungsversuch zugeführten Präparates.

5. Der hier zu betrachtende Reaktionstypus einer Modifikationsumwandlung ist noch immer nicht der einfachste chemische Vorgang innerhalb eines festen Aggregats. Einfacher und übersichtlicher liegen die Verhältnisse bei dem Übergang eines fein dispersen in einen grob dispersen Körper, etwa im Verlauf einer allmählich ansteigenden Temperatur ( $=$  „Rekristallisationsvorgänge“). Da sich solche einfachen Vorgänge bei einer Modifikationsumwandlung über die eigentlichen Umwandlungsvorgänge überlagern werden und mit diesen auch in kausaler Verknüpfung stehen können, ist eine Kenntnis der Temperaturgebiete für die reine Rekristallisation bei den zu untersuchenden Stoffen notwendig.

6. Ein sehr hoch geglähtes grobkörniges  $\alpha$ -Aluminiumoxyd wurde sehr fein gepulvert, verschiedene Anteile hiervon auf verschiedenen hohen Temperaturen ( $= t_1$ ) erhitzt und nach dem Abkühlen die Lösbarkeit in einer etwa 4fach molaren Salzsäure bestimmt. Bei einer Vorerhitzung ( $= t_1$ ) bis mindestens  $150^\circ$  bleiben die Lösbarkeiten unverändert, zwischen  $150^\circ$  und  $290^\circ$  sinken sie um mehr als ein Drittel ihres Wertes ( $=$  Veränderung A), um sich in diesem Zustand bis zu einer Vorerhitzung von mindestens  $750^\circ$  zu erhalten, um dann bei höheren Temperaturen (z. B.  $850^\circ$ ) zu ganz niedrigen Lösbarkeiten abzufallen ( $=$  Veränderung B). Die Veränderung B ist unschwer als allgemeine Rekristallisation („Gitterrekristallisation“) zu deuten. Nach Tammann ist diese bei einer absoluten Temperatur  $= T_z$  (absol.)  $= 0,52 T_F$  (absol.) zu erwarten, also etwa bei  $900^\circ$ , wenn man für den Schmelzpunkt des  $Al_2O_3 = T_F$  (absol.)  $= 2050 + 273$  setzt. Die bei der tiefen Temperatur von etwa  $220^\circ$  beobachtete Veränderung A kann bei dem Korund unmöglich etwas mit Gittervorgängen zu tun haben. Sie kann nur als Umlagerung der Moleküle, die in der durch Zerreibung entstandenen Oberfläche liegen, in stabilere Anordnungen gedeutet werden („Oberflächenrekristallisation“). Die Notwendigkeit einer gleichen Deutung ergab sich für uns bereits beim Eisenoxyd, woselbst für die Temperatur der „Oberflächenrekristallisation“  $= T'_z$  (absol.)  $= 0,5 T_z$  (absol.) gefunden wurde. Auf  $\alpha$ -Aluminiumoxyd übertragen würde es bedeuten, daß dem Schmelzpunkt von  $2050^\circ$  eine Temperatur der Gitterrekristallisation von etwa  $900^\circ$  und der Oberflächenrekristallisation von etwa  $300^\circ$  entspricht, was in gutem Einklang mit unseren Lösbarkeitsbeobachtungen steht.

Wichtig ist für uns die Erkenntnis, daß die Lösbarkeit auf das empfindlichste bereits auf reine Oberflächenvorgänge anspricht.

7. Auf Grund der gleichen Überlegungen würde der mit  $1825^\circ$  bestimmte Schmelzpunkt des Rutil<sup>7)</sup> für die Rekristallisation des Gitters etwa eine Temperatur von  $820^\circ$  und für diejenige der Oberfläche etwa eine Temperatur von  $270^\circ$  vorschreiben. Die Untersuchungen von W. Jander u. Leuthner<sup>8)</sup> an dem System  $TiO_2/MgO$  haben gezeigt, daß kurz oberhalb  $800^\circ$  viele kritische Wendepunkte liegen.

8. Diese für die stabilen Modifikationen angestellten Überlegungen sind natürlich nicht auf die instabilen Modifikationen übertragbar. Nach Fricke, Niemann u. Feichtner<sup>9)</sup> ist an  $\gamma$ -Aluminiumoxyd in dem Temperaturintervall  $500$ — $800^\circ$  ein Wachsen der Primärteilchen gut nachweisbar, das überdies genau die Diffusionsgesetze befolgt. Man wird also bei dieser Modifikation des Aluminiumoxyds mit der Möglichkeit einer Gitterrekristallisation schon bei  $500^\circ$  oder noch tiefer rechnen müssen.

9. Ähnlich wie bei einer einfachen, komplikationslosen Kornvergrößerung (Absätze 5—8) eine tiefere Temperatur der in merklichem Ausmaße beginnenden Diffusion in der Oberfläche (Oberflächenrekristallisation) unterschieden werden muß von einer höheren Temperatur der im merklichen Ausmaße beginnenden Diffusion in dem Kristallgitter (Gitterrekristallisation), muß auch bei den Modifikationsumwandlungen zwischen einer niederen Temperatur, bei welcher sich die Umwandlung in der Oberfläche vorzubereiten beginnt (Oberflächenumwandlung), und einer höheren Temperatur, bei welcher die Umwandlung des Kristallgitters einsetzt (Gitterumwandlung), unterschieden werden.

Die diesbezüglichen experimentellen Unterlagen sind in Abb. 1 (Umwandlung des Anatas in Rutil) und Abb. 2 (Umwandlung von  $\gamma$ - $Al_2O_3$  in  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ) dargestellt. Auf der Abszisse ist im Sinne des Absatzes 3 die Temperatur der Vorerhitzung  $= t_1$  aufgetragen, auf der Ordinate die verschiedenen beobachteten Eigenschaften; bei den letzteren ist i. allg. ein solcher Maßstab gewählt, daß die in dem betrachteten Temperaturintervall beobachteten Veränderungen der verschiedenen Eigenschaften sich durch einen gleich großen Abschnitt auf der Ordinate abbilden.

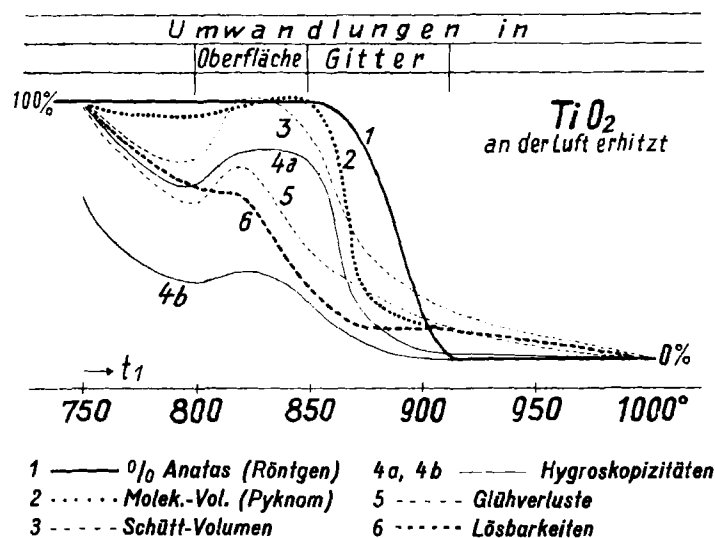


Abb. 1.

10. Über die in der Luft stattgefundene Umwandlung unseres Anatas-Präparates in Rutil entnimmt man Abb. 1 die folgenden Angaben: Kurve 1 stellt den auf Grund der Röntgenintensitäten abgeschätzten Prozentgehalt des Anatas und somit auch des Rutil dar; die Gitterumwandlung hat kurz oberhalb  $850^\circ$  begonnen und war bei  $915^\circ$  vollständig. Eine gleichfalls reine Gittereigenschaft wird durch die in Kurve 2 dargestellten Molekularvolumina wiedergegeben; Kurve 2 ist auf Grund von Messungen im Vakuumpyknometer unter Berücksichtigung des Wassergehaltes (vgl. Kurve 5) berechnet worden. Das Absinken des Molekularvolumens des Anatas zu demjenigen des Rutil beginnt auch hier bei  $850^\circ$  und ist im wesentlichen bei  $915^\circ$  beendet, wenn auch die endgültigen konstanten Werte erst bei höheren Temperaturen erreicht werden.

Es ist also keine Frage, daß die Veränderungen in den Röntgenbildern und die großen Änderungen in den pyknometrisch bestimmten Dichten (bzw. Molekularvolumina) den gleichen Vorgang, und zwar die Gitterumwandlung von Anatas in Rutil, anzeigen. Beachtenswert ist, daß die Molekularvolumina trotz der fortschreitenden Wasserabnahme unmittelbar vor dem Beginn der Gitterumwandlung (etwa bei  $840^\circ$ ) ein Maximum zeigen; die Substanz zeigt also als Vorstufe der Gitterumwandlung eine pyknometrisch gut feststellbare Aufblähung oder Auflockerung des Kristallgitters; das Hedvallsche Prinzip dokumentiert sich also auch in dieser handgreiflichen, präparativ erfaßbaren Weise.

<sup>7)</sup> H. Wartenberg u. E. Prophet, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 360 [1932].

<sup>8)</sup> W. Jander u. G. Leuthner, ebenda **241**, 37 [1939].

<sup>9)</sup> R. Fricke, P. Niemann u. Ch. Feichtner, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2818 [1937].

Im Gegensatz zu den eben betrachteten Eigenschaften zeigen die übrigen beobachteten Eigenschaften schon bei tieferen Temperaturen ein sehr reges und charakteristisches Geschehen an; es sind dies die „Schüttvolumina“ (Kurve 3), d. h. die Volumina von 1 g der geschütteten und geschüttelten Substanz, die „Hygroskopizitäten“, d. h. die unter streng vergleichbaren Verhältnissen nach 2 h (Kurve 4b) und nach 9 h (Kurve 4a) aufgenommenen Wassermengen, wobei diese beiden Kurven untereinander in dem gleichen Maßstab gezeichnet sind, der „Glühverlust“ (Wassergehalt) der Präparate (Kurve 5) und die „Lösbarkeiten“ (vgl. 4. Absatz) in einer 17fach molaren Schwefelsäure (Kurve 6). Allen diesen Kurven ist gemeinsam, daß sie entgegen der sonst mit steigender Temperatur ab-sinkenden Tendenz etwa von 800° aufwärts ein Ansteigen zu einem Maximum oder zumindest — so wie es die „Lösbarkeiten“ tun — eine Verzögerung des Absinkens in der Richtung zu einem „verdeckten“ Maximum aufweisen.

Bei allen diesen Eigenschaftsänderungen haben wir es mit Vorgängen zu tun, die ihren Sitz in der Oberfläche des festen Stoffes haben (bez. der Lösbarkeit vgl. 6. Absatz). Da wir die eben gekennzeichneten Anstiege der Eigenschaftsintensitäten als eine „Aktivierung“ ansprechen müssen, so können wir auch behaupten, daß bei etwa 800° eine Auflockerung („Aufknöpfung“) der in der Oberfläche liegenden Molekülverbände einsetzt (Übertragung des Hedvall'schen Prinzips auf Oberflächenvorgänge). Es ist denkbar, daß diese Oberflächenaktivierung bei einem weiteren Temperaturanstieg in die durch die Gitterauflockerung bedingte Aktivierung übergeht und daß erst dann die Desaktivierung einsetzt. Indessen zeigen die Lösbarkeiten außer dem eben gekennzeichneten verdeckten Maximum auch wieder ein neuerliches verdecktes Maximum etwa zwischen 875° und 900°, wo also die Gitterumwandlungen sich in vollem Gange befinden. Man wird also in Übereinstimmung mit den bei den Reaktionen zwischen zwei festen Körpern gemachten Erfahrungen (vgl. a. 11. Absatz) nach der Oberflächenaktivierung (etwa zwischen 800° und 825°) eine Periode der Desaktivierung der Oberfläche (etwa zwischen 825° und 850°, also bei gleichzeitiger Aufblähung des Gesamtgitters) und dann eine neuerliche, auf Gitterumwandlungen begründete Aktivierung (mit dem Maximum bei etwa 880°) anzunehmen haben.

Besonders lehrreich ist in dieser Beziehung der Vergleich der Kurven 4a und 4b; bei der ersteren handelt es sich um die Aufnahme von nur geringen, also wohl vorwiegend der Oberfläche anhaftenden Wassermengen; hier liegt auch das Maximum bei dem auf 825° vorerhitzten Präparat, also dort, wo auch die übrigen Eigenschaften ein Maximum der Oberflächenauflöcherung aufweisen; bei der Kurve 4b handelt es sich hingegen um die Aufnahme viel größerer, also wohl auch in das Gitter eindringender Wassermengen; hier liegt das Maximum bei etwa 835°, also schon recht nahe an diejenige Temperatur herangeschoben, für welche wir ein Maximum der Gitterauflockerung annehmen mußten.

11. Über die an der Luft stattgefundene Umwandlung von  $\gamma$ -Aluminiumoxyd in  $\alpha$ -Aluminiumoxyd entnimmt man Abb. 2 folgendes: Kurve 1 stellt (in ähnlicher Weise wie Kurve 1 in Abb. 1) den auf Grund röntgenspektroskopischer Messungen abgeschätzten Gehalt an  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dar; bis zu einer Vorerhitztemperatur von etwa 925° liegt reines  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  vor; etwas oberhalb dieser Temperatur beginnt die Umwandlung in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; bei etwa 1000° hat sie sich zur Hälfte vollzogen. Kurve 2 stellt die Lösbarkeiten (4. Absatz) unserer Präparatereihe in einer etwa 4fach molaren Salzsäure

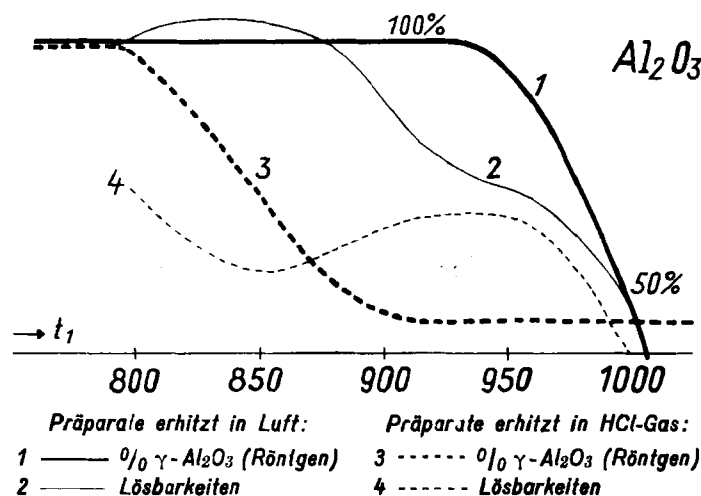


Abb. 2.

dar; eine Kurve des gleichen Charakters wurde übrigens auch bei unseren Aufschlußversuchen mit Kaliumpyrosulfat erhalten. Spätestens bei 800° zeigt sie schon den Anstieg zu einem Maximum, welches sie bei etwa 840° erreicht; diese Erscheinung muß die gleichen Ursachen haben, wie wir sie im vorigen Absatz als Aktivierung infolge einer Vorbereitung der Modifikationsumwandlung in der Oberfläche angesprochen haben. Auf das Maximum folgt mit steigender Temperatur ein starker Abfall, der also als Desaktivierung der Oberfläche zu deuten wäre; dieser Abfall erfährt etwa bei 950° eine starke Verzögerung, die in Übereinstimmung mit den im vorigen Absatz dargelegten Erfahrungen als Aktivierung infolge Gitterumwandlung zu deuten wäre. (Bez. der Kurven 3 und 4 vgl. Absatz 14).

12. Bei einer Modifikationsumwandlung haben wir also insgesamt sechs charakteristische Temperaturgebiete zu unterscheiden: a) das Temperaturgebiet der Oberflächenrekristallisation, b) dasjenige der Gitterrekristallisation für die instabile Modifikation und c) und d) die in gleicher Weise charakterisierten Temperaturgebiete in bezug auf die stabile Modifikation, ferner e) das Temperaturgebiet der Vorbereitung der Modifikationsumwandlung in der Oberfläche und f) dasjenige der Gitterumwandlung; zumindest bei den letzteren Vorgängen müssen wir unterscheiden zwischen einer Periode der Auflockerung und einer nachfolgenden Periode der Stabilisierung in die neue Anordnung. Es fällt nun auf, daß bei dem Aluminiumoxyd Vorgang d), also die Gitterrekristallisation der stabilen Modifikation  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , um 850° beobachtet wurde (6. Absatz) und Vorgang f) bei etwa 925° (11. Absatz) einsetzte. Für das Titandioxyd wären die analogen Zahlen für Vorgang d) um 800° (7. Absatz) und für Vorgang f) bei etwa 850° (10. Absatz) anzunehmen. Es hat also den Anschein, daß die Gitterumwandlung in nennenswerter Geschwindigkeit erst dann auftreten kann, wenn die Rekristallisationstemperatur der stabilen Modifikation erreicht oder etwas überschritten ist; hingegen genügt ein Überschreiten der tiefer liegenden Rekristallisationstemperatur für die instabile Modifikation offenbar nicht für den Vollzug der Modifikationsumwandlung.

13. In der gleichen Weise, wie in Abb. 1 der Verlauf des Überganges Anatas  $\rightarrow$  Rutil für die durch Erhitzen an der Luft dargestellten Präparate gekennzeichnet ist, ist in Abb. 3 der Übergang für die gleichen, jedoch durch Erhitzen in einem Strom von Chlorwasserstoffgas entstandenen Präparate gekennzeichnet.

Für Vergleichszwecke sind die für die an der Luft erhitzten Präparate zuständigen Kurven 6, 5 und 1 der Abb. 1 als die mit 3, 4 und 5 bezeichneten Kurven in Abb. 3 aufgenommen. Kurve 5 (Abb. 3), welche den Prozentgehalt an Anatas von den an der Luft erhitzten Präparaten angibt, gilt auch für die im Chlorwasserstoffgasstrom erhitzten Präparate, nur daß sie für die letzteren eine kleine, aber deutliche Verschiebung in der Richtung gegen die höheren Temperaturen aufweist; demnach erfolgt die Bildung des Rutils im Chlorwasserstoffstrom etwas langsamer als im Luftstrom. Der Verlauf der Lösbarkeiten von den an der Luft (Kurve 1, Abb. 3) und von den im Chlorwasserstoffstrom (Kurve 1, Abb. 3) erhitzten Präparaten zeigt bei den Vorerhitztemperaturen etwa unterhalb 825° und oberhalb 925° keine wesentlichen Unterschiede. Große

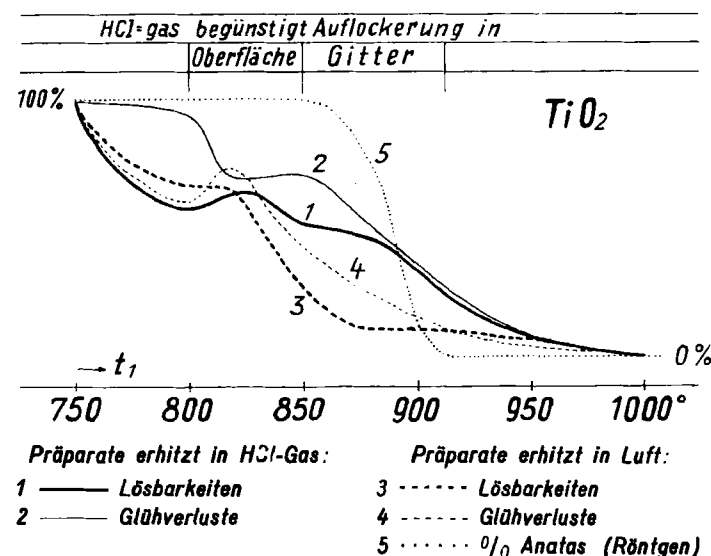


Abb. 3.

Unterschiede sind hingegen zwischen 825° und 925° (am größten bei 875°) vorhanden, indem die Lösbarkeit und damit definitions-gemäß auch die Aktivität (Auflockerung) der im Chlorwasserstoffstrom erhitzten Präparate bedeutend höher ist als bei den an der Luft erhitzten Präparaten, was auch mit dem Röntgenbefund im Einklang steht.

Man sieht, daß die Unterschiede zwischen den Präparaten der Luft- und der Chlorwasserstofffreie gerade in jenen Temperaturgebieten auftreten, in welche wir die Vorgänge der Oberflächen- und der Gitterrekristallisation verlegen mußten.

14. In der gleichen Weise wie im vorigen Absatz sind die Ergebnisse für die im Chlorwasserstoffstrom erhitzten Präparate des Überganges  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Abb. 2 eingetragen.

Kurve 3 gibt den röntgenspektroskopisch abgeschätzten Prozentgehalt an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und Kurve 4 die Lösbarkeiten an, die in dem gleichen Maßstab wie Kurve 2 gezeichnet sind. Kurve 3 entnimmt man, daß bei Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom der Übergang aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bereits bei 790° beginnt und bei 910° beendet ist; die Anwesenheit des Chlorwasserstoffgases hat hier zu einer starken Beschleunigung der Korundbildung geführt. Im Einklang damit steht auch die Beobachtung, daß die Lösbarkeiten der im Chlorwasserstoffgas erzeugten Präparate (Kurve 4, Abb. 2) wesentlich niedriger sind als die der an der Luft erhitzten Präparate (Kurve 2, Abb. 2); erst oberhalb 950° passen sich die beiden Kurven in bezug auf Verlauf und Absolutwert einander wieder an. Beachtenswert ist, daß es etwas unterhalb 700° (in der Abb. nicht gezeichnet) ein Gebiet gibt, in welchem die Lösbarkeit der im Chlorwasserstoffstrom erzeugten Präparate höher liegt als diejenige der an der Luft erhitzten Präparate.

15. Man sieht also, daß die Anwesenheit des Chlorwasserstoffgases die Bildung der stabilen Modifikation beim Aluminiumoxyd stark beschleunigt, hingegen beim Titandioxyd eher verzögert. Chlorwasserstoff tritt demnach in dem einen Fall als positiver, in dem anderen als negativer Katalysator auf.

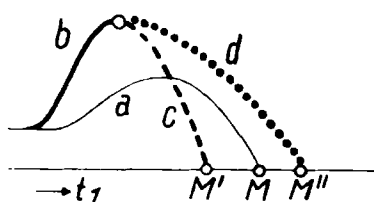


Abb. 4.

wendung eines Vorstellungskreises, der sich auf anderen Gebieten bewährt hat<sup>10)</sup>, gelangt man zu der folgenden Erklärung, die an Hand des in Abb. 4 dargestellten Schemas erläutert werden möge.

Auf der Abszisse sei die Temperatur der Vorbehandlung (=  $t_1$ ) und auf der Ordinate die durch eine Modifikationsumwandlung bedingte „Auflockerung“ gezeichnet, wie sie z. B. als „Reaktionsbereitschaft“ oder „Lösbarkeit“ (4. Absatz) in Erscheinung tritt; hierbei ist es gleichgültig, ob diese durch ein Maximum hindurchgehende Eigenschaft durch Rekristallisationsvorgänge in der Oberfläche oder des Gitters verursacht wird, namentlich dann, wenn die Temperaturgebiete dieser Erscheinungen verhältnismäßig nahe beieinander liegen und ein Verschwimmen ineinander möglich ist. Die schwach voll ausgezogene Kurve a möge den Gang der Auflockerung darstellen, wie er sich bei Abwesenheit eines Fremd-gases ergibt (Hedevallscher Effekt) und wie er also durch die Mehrzahl der in Abb. 1 dargestellten Kurven erfaßt ist. Eine solche Kurve ist durch ein Ansteigen und nachheriges Abklingen der Auflockerung gekennzeichnet, wobei der Endpunkt M den erreichten Zustand der stabilen Modifikation symbolisieren möge. Ist ein Fremd-gas (z. B. HCl) anwesend, das die Entstehung der Auflockerungszustände beschleunigt und auch etwa deren Intensität vergrößert, so wird eine solche Wirkung durch die stark voll ausgezogene Kurve b dargestellt werden können. Wenn die Wirkung des Fremd-gases damit erschöpft ist, so klingt die Auflockerung etwa entsprechend dem stark gestrichelten Ast c ab; dieser folgt der gleichen Gesetzmäßigkeit wie der absteigende Ast der Kurve a, nur daß er von einem höheren Auflockerungsgrad seinen Ausgang nimmt. Der der stabilen Modifikation entsprechende Zustand wird also schon bei tieferen Temperaturen und somit auch rascher erreicht.

Bei einer solchen Sachlage kann also die Gegenwart eines Fremd-gases nicht nur die Auflockerung, sondern auch die Bildung des nicht mehr aufgelockerten stabilen Zustandes der entstehenden Modifikation beschleunigen. Eine solche prinzipielle Sachlage muß bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die Bildung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  angenommen werden.

16. Wir haben uns die auflockernde Wirkung des Fremd-gases (z. B. HCl) auf die sich umwandelnde Modifikation (z. B.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder Anatas) so vorzustellen, daß das Gas auf die Moleküle des sich umwandelnden Aggregats mit Kräften einwirkt, die eine Verbindungsbildung (z. B.  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{TiCl}_4$ ) zum Ziele hatten, ohne daß allerdings diese Kräfte zu einem Erfolg ausreichend groß wären. So kann man sich also vorstellen, daß sie in dem festen Aggregat die Auflockerungsvorgänge, nicht aber die mit der Bildung der neuen Modifikation verbundenen Stabilisierungsvorgänge begünstigen. Wenn nun das Fremd-gas die Bildung der aufgelockerten Zustände beschleunigt und ihr Ausmaß vergrößert, dann ist es sehr wahrscheinlich, daß es auch die Lebensdauer dieser Zustände mehr oder minder verlängert; ein solcher Effekt ist schon durch die Art der Kraftwirkung bedingt und kann überdies nach einem bekannten Prinzip<sup>11)</sup> darauf beruhen, daß das an den eben entstandenen aktivierten Stellen adsorbierte Fremd-gas die Lebensdauer solcher Zustände erhöht. In dem in Abb. 4 gezeichneten Schema bildet sich ein derartiges Verhalten dadurch ab, daß die entsprechend dem Kurvenast b erreichte Auflockerung nur stark gehemmt wieder absinkt, so wie es durch den stark punktierten Kurvenast d dargestellt ist. Wo dieser Effekt überwiegt, kann die Bildung der endgültigen stabilen Modifikation erst bei einer höheren Temperatur (vgl. Abb. 4), also auch langsamer erfolgen. Eine solche prinzipielle Sachlage muß bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die Bildung von Rutil aus Anatas angenommen werden.

17. Da es sich bei den in den Absätzen 15 und 16 beschriebenen Vorgängen, ähnlich wie bei den Meereszeiten, um eine außerhalb des Aggregats liegende Kraftwirkung handelt, welche instabile Zustände erzeugt und erhält, so wollen wir die durch die Anwesenheit eines Fremd-gases bewirkte Steigerung der Auflockerung als „Flut“-Effekt und die dadurch bewirkte vorzeitige Stabilisierung in einem höheren Temperaturgebiet als „Ebbe“-Effekt bezeichnen. Bei dem in Gegenwart von Chlorwasserstoffgas vollzogenen Übergang von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  gelangte vorwiegend der Ebbeeffekt und bei dem Übergang von Anatas in Rutil fast ausschließlich der Fluteffekt zur Beobachtung.

18. In ähnlicher Weise, wie in Absatz 14 der Übergang von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Gegenwart von Chlorwasserstoffgas geprüft wurde, wurde auch die Einwirkung durch die Gegenwart einer Reihe anderer Gase untersucht. Verschiedene Anteile des Ausgangspräparates wurden unter streng vergleichbaren Verhältnissen auf 850° erhitzt und das Ausmaß, in welchem die Reaktion fortgeschritten war, durch Bestimmung der Lösbarkeit festgestellt. Da eine kleinere Lösbarkeit einem weiter fortgeschrittenen Ablauf der Umwandlungsvorgänge entsprechen muß (die Lösbarkeitskurven zeigen in ihrem ganzen Verlauf sinkende Tendenz), so gibt eine Reihung der Präparate nach fallender Lösbarkeit eine Reihung der bei ihrer Herstellung anwesenden Fremd-gase nach steigender katalytischer Wirksamkeit. In einer solchen Reihenfolge sind in Abb. 5 die Fremd-gase auf der Abszisse aufgezählt, auf der Ordinate ist ihre Lösbarkeit aufgetragen. Die in Abb. 5 als I. Gruppe bezeichneten Fremd-gase — es sind dies  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Luft,  $\text{N}_2$  und allenfalls

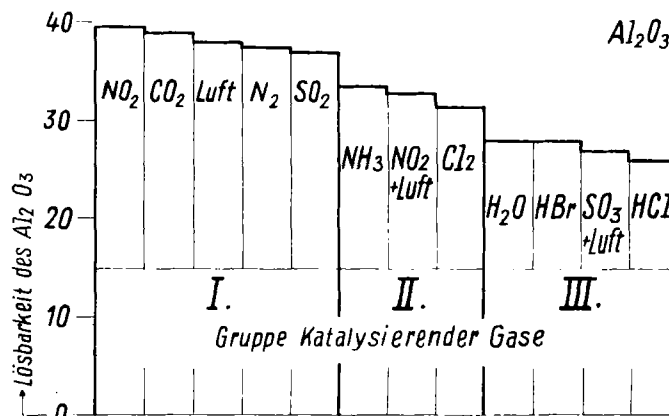


Abb. 5.

<sup>10)</sup> G. F. Hüttig, 103. Mitt., Mh. Chem., 69, 42 [1936]; vgl. insbes. Abschnitt 6, das „Prinzip der Sangwirkung durch chemische Affinität“.

<sup>11)</sup> G. F. Hüttig, H. Radler u. H. Kittel, 50. Mitt., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 38, 442, 448 [1932].

noch  $\text{SO}_2$  — sind als „Katalysatoren“ der betrachteten festen Umwandlungsvorgänge untereinander ziemlich gleich und wohl auch recht wirkungslos. Im Einklang mit den Ausführungen des Absatzes 17 und der vorangehenden Absätze haben sich hier in der Tat diejenigen Gase zusammengefunden, von denen die Wirkung irgendwelcher nennenswerten Affinitätskräfte auf das Aluminiumoxyd nicht zu erwarten ist. Im Gegensatz hierzu haben die in Abb. 5 als III. Gruppe bezeichneten Gase — es sind dies  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_3 + \text{Luft}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  — den Umwandlungsvorgang stark beschleunigt; es sind dies in der Tat auch diejenigen Gase, deren Affinität zu dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter anderen Umständen zu einer Verbindungsbildung wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ausreichen würde. Schließlich haben sich in der II. Gruppe die Gase  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2 + \text{Luft}$ ,  $\text{Cl}_2$

vereinigt, welche sowohl in bezug auf ihre katalytische Wirksamkeit, als auch in bezug auf ihre Affinität zu dem Substrat eine Mittelstellung zwischen der I. und der III. Gruppe einnehmen. Bemerkenswert ist, daß  $\text{NO}_2$  für sich und auch Luft für sich eine viel geringere katalytische Wirksamkeit haben als das Gemisch beider ( $\text{NO}_2 + \text{Luft}$ ); in der Tat muß auch dem letzteren Gemisch im Hinblick auf die unter anderen Umständen mögliche Bildung von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  eine größere Affinität zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zuerkannt werden, als jede Gaskomponente für sich allein besitzt.

Wir sind dem Verein für chemische und metallurgische Produktion in Prag für eine ideelle und materielle Förderung der vorliegenden Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Eingeg. 2. August 1939. [A. 70.]

## Anorganische Chromatographie

### V. Mitteilung. Anorganische Chromatographie als Hilfsmethode der Mikroanalyse<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. G.-M. SCHWAB und A. N. GHOSH, München, Chem. Laboratorium der Universität, und Piräus, Institut für Chemie und Landwirtschaft „Nik. Kanellopoulos“.

Die mikroanalytische Empfindlichkeit der Chromatographie wurde schon von Schwab u. Jockers<sup>2)</sup> beobachtet. Sie konnten bei der Verwendung von Röhren von 3—4 mm innerem Durchmesser bis zu 1  $\gamma$  Eisen(III) bzw. Kupfer(II) nachweisen. Die Anwendung noch engerer Röhren von 1—2 mm innerem Durchmesser (s. u.) führte nunmehr zu einer erheblichen Verbesserung der Empfindlichkeit des Nachweises einzeln vorliegender Kationen. Weiterhin konnte auch erstmalig der gleichzeitige Nachweis von Kationen in Kombinationen miteinander in Mikromengen erreicht werden.

Zunächst wurden ganz gewöhnliche Reagentien als Entwickler verwendet, besonders die, die stark farbige Niederschläge oder Färbungen mit den zu untersuchenden Kationen liefern. Außerdem wurden auch einige organische Reagentien benutzt, i. allg. solche, die man für die bekannten Tüpfelreaktionen anwendet (Feigl<sup>3)</sup>). Gerade die empfindlichsten organischen Reagentien konnten aber alle wegen der für die Chromatographie ungünstigen Arbeitsbedingungen nicht verwendet werden. (Z. B. Reagentien auf Chrom(III), die dessen Oxydation zu dem auf der basischen Säule nicht adsorbierbaren Chromatium voraussetzen, oder solche auf Blei(II), die dessen Überführung in Bleidioxid unter Erwärmen voraussetzen.) Andere Reagentien wieder wurden auf der Säule weitgehend zerstört oder selbst zu stark adsorbiert.

Die Lösungen der nachzuweisenden Kationen wurden durch Auflösung genau gewogener Mengen reiner Salze (pro analysi) hergestellt. Die Konzentrationen wurden, wenn nötig, gravimetrisch oder maßanalytisch festgelegt. Aus diesen Urösungen wurden die Analysenlösungen durch Verdünnen gewonnen.

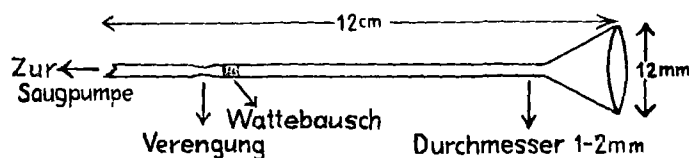


Abb. 1

Abb. 1 gibt das für die Mikrochromatographie benutzte Rohr wieder, eine nähere Beschreibung erübrigt sich. Die Mikroröhrchen sind von fast capillaren Dimensionen und können daher nicht ohne Saugen mit Aluminiumoxyd gefüllt und bearbeitet werden.

Wie Zechmeister u. v. Cholnoky<sup>4)</sup> näher erläutert haben und eigene Beobachtungen bestätigen, sind die chromatographischen Schichten nicht ebene Scheiben, sondern sie sind gekrümmt wie der Meniskus einer Quecksilberoberfläche. Diese Krümmung wird um so stärker, je kleiner der Durchmesser des Rohrs ist. An der Wand ist die Packung der Aluminiumoxydkörner nicht so dicht wie in der Rohrrmitte. Deshalb ist der Widerstand, den die Lösung in der Nähe der Wand erfährt, kleiner, und da hier ein größeres Flüssigkeitsvolumen durch jedes Querschnittselement durchgeht, werden

hier entsprechend mehr Kationen adsorbiert als in der Mitte. Durch Saugen wird der Effekt noch verstärkt. Für den Nachweis in unseren Mikroröhrchen ist dies sehr vorteilhaft, da bei Betrachtung von außen die Zonen breiter erscheinen, als sie im Durchschnitt sind.

Feigl<sup>3)</sup> gibt neben der Erfassungsgrenze (E.G.) in  $\gamma$  noch eine Grenzkonzentration (G.K.) an und definiert diese als

$$G.K. = \frac{E.G. (\gamma) \cdot 10^{-6}}{\text{Flüss.-Vol. (cm}^3\text{)}}$$

Für die vorliegende Methode ist eine solche Angabe nicht recht sinnvoll; stark adsorbierbare Elemente werden in kleinen Konzentrationen sicher auch aus sehr großen Lösungsvolumina angereichert, die rein praktisch im Mikroröhr nicht zu handhaben sind. Andererseits ist bei reihentiefen Elementen (s. S. 42) u. U. die E.G. sehr empfindlich, aber die G.K. ziemlich hoch, da hier die Adsorption beim Verdünnen reversibel werden kann.

#### 1. Einzelnachweise.

In allen Versuchen wurde wieder Aluminiumoxyd als Adsorbens verwendet. Als Beispiel sei der Gang der Versuche für Fe (III) ausführlich wiedergegeben<sup>5)</sup>.

Fe<sup>+++</sup> V: Ferrisalzlösung. W: Wasser. E: Kaliumferrocyanid und ein Tropfen Salzsäure (verd.).

Die Urösung enthielt (nach der quantitativen Bestimmung) 0,05584 mg Fe<sup>+++</sup> pro 1 cm<sup>3</sup>. Zur Chromatographie benutzte man 0,01 cm<sup>3</sup> Lösung (gemessen aus einer Mikropipette).

Nach Entwickeln mit einem Tropfen Kaliumferrocyanidlösung und einem Tropfen Salzsäure entstand eine ziemlich breite Zone von Berlinerblau.

Die Lösung wurde dann noch hundertfach verdünnt. Sie enthielt jetzt 0,5584  $\gamma$  Fe<sup>+++</sup> pro 1 cm<sup>3</sup>. Hiervon wurden 0,02 cm<sup>3</sup> chromatographiert. Nach dem Entwickeln wie vorher erhielt man eine gerade erkennbare Reaktion von Berlinerblau. Mit 0,01 cm<sup>3</sup> dieser Lösung war das Auftreten von Berlinerblau schon nicht mehr erkennbar. Die Menge des Eisens in 0,02 cm<sup>3</sup> der letzten Lösung sollte also die Erfassungsgrenze angeben, d. h.

$$E.G. = 0,01 \gamma.$$

Die Menge, die hier nachgewiesen wurde, ist etwa hundertfach kleiner als bei der Halbmikrochromatographie von Schwab u. Jockers<sup>2)</sup>.

In derselben Weise wurden auch die Einzelnachweise der anderen untersuchten Ionen auf ihre Empfindlichkeit geprüft. Auf die Anführung der einzelnen benutzten Verdünnungsstufen möge verzichtet werden; die Ergebnisse sind in der Tabelle auf der folgenden Seite zusammengefaßt.

Für viele Kationen erwies sich, wie man sieht, das Sulfidion als Schwefelwasserstoffwasser oder Ammoniumsulfid als sehr brauchbarer mikrochemischer Indikator, mit dem noch einige Zehntel  $\gamma$  der Kationen nachzuweisen sind. Im ganzen ist aus der Tabelle zu ersehen, daß die Empfindlichkeit der meisten

<sup>1)</sup> Vgl. Diss. A. N. Ghosh, Universität München 1939.

<sup>2)</sup> G.-M. Schwab u. K. Jockers, diese Ztschr. 50, 646 [1937].

<sup>3)</sup> F. Feigl: Qual. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig 1938.

<sup>4)</sup> L. Zechmeister u. v. Cholnoky: Die chromatographische Adsorptionsanalyse, 2. Aufl., Wien 1938.

<sup>5)</sup> Abkürzungen: V = angew. Verbindungsform; S = Art der Säule; W = Waschflüssigkeit; E = Entwickler.